



US4598034

[Biblio](#) [Desc](#) [Claims](#) [Page 1](#) [Drawing](#)

Ferrite carriers for electrophotographic development

Patent Number: [US4598034](#)

Publication date: 1986-07-01

Inventor(s): HONJO TOSHIO (JP); SEKI YUKIO (JP)

Applicant(s): NIPPON IRON POWDER CO (JP)

Requested Patent: [JP59048774](#)

Application Number: US19850689400 19850107

Priority Number(s): JP19820158207 19820913

IPC Classification: G03G9/10; G03G9/00

EC Classification: [G03G9/107](#), [G03G9/107B](#)

Equivalents: JP1668953C, JP62040705B

Abstract

A carriers for electrophotographic development which comprises essentially a disintegrated powder of granules consisting essentially of the compound represented by the formula (MO)X(Fe₂O₃)Y in which M is at least one metal selected from the group consisting of Li, Zn, Cd, Cu, Co, and Mg, and X (mol)/Y (mol)

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59-48774

⑯ Int. Cl.³
G 03 G 9/10

識別記号

厅内整理番号
7265-2H

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯ 電子写真現像用キヤリヤ

⑯ 特願 昭57-158207

⑯ 出願 昭57(1982)9月13日

⑯ 発明者 本庄俊夫

我孫子市泉38-2-304

⑯ 発明者 関幸夫

柏市豊四季台1-1-17-505

⑯ 出願人 日本鉄粉株式会社

柏市十余二217番地

⑯ 代理人 弁理士 山下穰平

明細書

1 発明の名称 電子写真現像用キヤリヤ

2 特許請求の範囲

式 $(MO)_X (Fe_2O_3)_Y$

(式中 M は Li、Mn、Ni、Zn、Cd、Cu、Co、及び
Mg からなる群から選ばれた 1 又は 2 以上の
金属を表わす)

なる組成において X と Y のモル比 X/Y が
0.85 以下である造粒粉を用いた電子写真現
像用キヤリヤ。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真現像用キヤリヤに関する。

従来電子写真現像用キヤリヤとしては、遊
元鉄粉、アトマイズ鉄粉、切削くず等を粉碎
した鉄粉を用いたものが知られている。しか
しこの種のキヤリヤは抵抗値が低いためにバ
イアス電圧がリークしやすく電子写真には黒
い線が入りその部分の文字が読めなくなつて
しまう。そこで実際には前記鉄粉に酸化処理
又は樹脂コート処理を行なつて抵抗をもたせ

た形で使用される。しかしながら処理を行な
つても使用するに従い劣化現象をおこし電子
写真はベタ黒帯の中心の抜けたいわゆるエッ
ジのさいた画質になりさらにカブリがでてくる。
のみならず前者にあつてはつけうる抵抗
に限界があり複写機の感光ドラムに傷が生じ
た場合にはバイアス電圧がリークするし、後
者にあつて薄膜の場合も同様である。また後
者にあつて厚膜の場合にはバイアス電圧がリ
ークすることは少いが高抵抗になるためにエッ
ジのさいた画質になる。又樹脂コートキヤ
リヤはコーティングを行う面倒により常電荷
性が決つてしまつたため特定のトナーとの組合
せしか使用できないことになつてしまつ。

一方キヤリヤとしてはフェライト ($Mg \cdot Fe_2O_3$)
を用いたものも知られているがこの種のフェ
ライトも高抵抗であるためにエッジのさいた
画質になつてしまつ。

また上述した従来のキヤリヤの中には樹
脂樹脂を有しキヤリヤと互換で引き合いを能

こし現像剤の流れをさまたげるものがある。現像剤の流れがトナー濃度コントロール装置に大きな影響を与える機械では残留磁化の大小が大きな問題となる。

本発明は従来知られているキャリヤのこのような欠点を改良する目的でなされたものである。

本発明者は上記の目的を満足させるために幾多の検討を行つたところ以下の項が明らかになつた。キャリヤの劣化現象は、トナーがキャリヤの表面に機械的に付着するスベント現象を除いては酸化処理を行つたものについては表面の酸化皮膜の変化、樹脂コート処理を行つたものについては樹脂のハク離が原因となり表面の化学組成が変化し、その結果キャリヤ抵抗が変化して生ずることが明らかになつた。つまりキャリヤの導電性はキャリヤ表面の組成変化に影響を受けるものであることが判明した。キャリヤ表面の組成変化を防ぐ対策としてはキャリヤの組成を均一にし、

するためZnOの量をあまり多くすることは好ましくない。

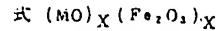
X/Y は 0.85 以下であり、特に $0.42 < X/Y < 0.85$ が好ましい。 0.42 以下ではキャリヤの導電性が 40 emu/g 以下と小さくなつてしまい好ましくない。適当な磁気特性を保つ上記範囲で配合比を適宜選択すればよい。

次にこのキャリヤの製造法について簡単な説明を行う。 $\text{MO}_X(\text{Fe}_2\text{O}_3)_Y$ の組成において X と Y のモル比 X/Y が 0.85 以下になるよう Fe_2O_3 と MO (最終的に MO となる塩類でもよい) を適当量配合し、盤式ボールミル又は盤式振動ミル等で 1 時間以上粉砕・混合を行う。次のようにして得られたスラリーを乾燥し、さらに粉砕した後 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成を行う。焼成後さらに盤式ボールミル、盤式振動ミル等で $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下に粉砕した後、造粒し、 $1050^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で 2 ~ 2.4 時間保持する。この焼成物を粉碎

かつ化学的変化が少ないと想定すると電子導通用キャリヤとして適当な抵抗を有することが必要である。

本発明者はこれらの条件を満足させるキャリヤとして $(\text{MO})_X(\text{Fe}_2\text{O}_3)_Y$ の組成において X と Y のモル比 X/Y が 0.85 以下である造粒を用いたキャリヤが良好であることを見出した。

本発明のキャリヤは



(式中 M は Li, Mn, Ni, Zn, Cd, Cu, Co, 及び Mg からなるかそれより複数の組合せ) または 2 以上の金属を複数の組合せ)

なる組成において X と Y のモル比 X/Y が 0.85 以下である造粒を用いた電子導通用キャリヤである。M は Li, Mn, Ni, Zn, Cd, Cu, Co, Mg を単独に又は適宜組合せて使用する。ただ然者すなわち複合フェライトについては ZnO の量が多くなるとキューリー温度が低下

し分散する。又必要に応じては若干還元を行い又はさらに表面を低温で再酸化させる。さらに必要に応じては樹脂コートを行う。コーティングを行う樹脂は使用するトナーに応じて選択する。このような工程により理想的なキャリヤが得られるが、本製造工程に拘束されるものではない。

本発明によれば、バイアス堆積のリードが発生せず、劣化現象が少なくまた電子導通にエッジのたたない直線を有するキャリヤが得られる。

本発明のキャリヤは酸化処理、樹脂コート処理を行なわないままで従来の粉砕を酸化処理したものとほぼ同様の導電性を有しており一般的にどのようなトナーとの組合せでも使用可能である。又適宜に還元及び酸化処理を行うことにより抵抗を変化させることも可能である。本発明のキャリヤは造粒物であるために空孔を多くもつており樹脂コートを行つた複合樹脂の一端がこの空孔に深く入り込み

の値は 80 emu/g であり保磁力・残留磁化は 0 であつた。

この造粒キャリヤ 1.5 kg をポールミルの容器（直径 15 cm、88 rpm、ポールを使用せず）を使用し 100 時間の強制劣化テストを行なった。第 1 図において 1 は上部電極、2 は中に被測定物を収納する池槽物筒、3 は下部電極、4 は被測定物、5 は直流電源（定電圧電源）、6 は電圧計、7 は微小荷電計である。結果を第 2 図に示した。第 2 図から明らかなるように本結果のキャリヤの抵抗はきわめて安定していることがわかる。

またバイアス電圧のリーク特性を知るために第 3 図の方法により絶縁破壊電圧の測定を行なつた。第 3 図において 8 は被測定物を収納する池槽物の容器であり、9 は電極になつてゐる。10 は直流電源であり、11 は被測定物、12 は池槽計である。その結果を第 4 図に示す。C が本結果のキャリヤであり、500

キャリヤ表面に強烈な脂被膜を形成するので機械的衝撃による剥離が極めて少なくなる特徴をもつてゐる。

又造粒キャリヤであるために見掛け密度が小さく (3.5 g/cm^3 以下)、磁気ブレーキを回転させるモーターの負荷が小さいこと、塊像ガラスの中に入れるキャリヤ直積が少なくてすむことともキャリヤとして有利である。

実験例 1

NiCO_3 20 モル%、 ZnO 25 モル%、 Fe_2O_3 55 モル% を湿式ポールミルで 10 時間粉碎・混合し、乾燥させた後 950°C で 4 時間保持した。これを湿式ポールミルで 24 時間粉碎し $1.5 \mu\text{m}$ 以下とした。このスラリーを造粒乾燥し 1400°C で 6 時間保持した後、粉碎しさらに分級して 150~250 Mesh とした。

この造粒キャリヤの成分分析を行なつたところ NiO 21 モル%、 ZnO 24 モル%、 Fe_2O_3 55 モル% であった。 X/Y は 0.82 である。

磁気測定を行なつたところ 3000 G 時の磁化

V でも池槽破壊が生じない。

またこの造粒キャリヤを市販の複写機を用いて複写テストを行なつたところライン・ベタ黒部とも鮮明な画像が得られた。

実験例 2

NiCO_3 15 モル%、 ZnO 20 モル%、 Fe_2O_3 5 モル% の配合比で実験例 1 の方法で 150~250 Mesh の造粒キャリヤを製造した。その組成は NiO 15.5 モル%、 ZnO 19 モル%、 Fe_2O_3 65.5 モル%、 X/Y が 0.53 であった。実験例 1 と同様に強制劣化テストを行なつたところ抵抗値の変化は小さかつた。第 2 図に結果を示す。また 3000 G 時の磁化の値は 75 emu/g であり保磁力、残留磁化は 0 であった。また、池槽破壊電圧は 500 V 以上であつた。

複写テストではライン・ベタ黒部とも鮮明であつた。

実験例 3

NiCO_3 15 モル%、 ZnO 15 モル%、 Fe_2O_3

70 モル% の配合比で実験例 1 の方法で 150~250 Mesh の造粒キャリヤを製造した。その組成は NiO 16 モル%、 ZnO 14 モル%、 Fe_2O_3 70 モル%、 X/Y は 0.43 であった。

この造粒キャリヤの磁気測定を行なつたところ 3000 G 時の磁化の値は 45 emu/g であり保磁力、残留磁化は 0 であつた。実験例 1 と同様に強制劣化テストを行なつたところ池槽破壊電圧は 500 V 以上であつた。また強制劣化テスト、複写テストについても実験例 1 と同様の結果を得た。

実験例 4

CuO 17 モル%、 ZnO 23 モル%、 Fe_2O_3 60 モル% を湿式ポールミルで 10 時間粉碎・混合し、乾燥させた後 900°C で 4 時間保持した。これを湿式ポールミルで 24 時間粉碎し $5 \mu\text{m}$ 以下とした。このスラリーを造粒乾燥し 1150°C で 10 時間保持した後粉碎しさらに分級して 150~250 Mesh とした。

この造粒キャリヤの組成は CuO 17.5 モル%

ZnO 21.5 モル%、Fe₂O₃ 61 モル%であった。
X/Y は 0.64 である。

3000°の磁化の値は 63 emu/g であり、
保磁力、残留磁化は 0 であった。強制劣化テ
ストでは抵抗変化は小さかつた。また絶縁破
壊テストにおいて絶縁破壊電圧は 500 V 以
上であった。実写テストも良好であった。

実施例 5

実施例 2 の造粒キャリヤを低温 (350°C) で
1 時間水素ガスで還元を行った。還元前の抵抗
は $2.0 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ で還元後の抵抗は 8.5×10^8
 Ωcm であり低抵抗化していることが判つた。
このキャリヤの磁気測定を行つたところ
3000°の磁化の値は 7.5 emu/g であり
保磁力・残留磁化は 0 であった。実写を行つた
ところライン・ベタ黒部とも良好な画質が得
られた。特にベタ黒部の濃度は還元前に比べ
増えていた。

実施例 6

実施例 4 のキャリヤにアクリル系の樹脂コ

を行つたところ $7.6 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ であった。

以上を第 1 表にまとめて記載する。

ト処理を行い市販の複写機を用いて 10 万枚の実写テストを行つた。抵抗値、帯電荷は
安定しており (第 5 図) 画像密度の変化も大
きくなく、カブリ等の現象は見られなかつた。
又 copy to copy も良好であつた。

比較例 1

比較品として酸化処理鉄粉 (150~250 Mesh)
を実施例 1 と同様にして固有抵抗の変化を測
定した。結果を第 2 図 b に示す。本発明の造
粒キャリヤに比べ抵抗変化が大きい。

また、絶縁破壊テストの結果、絶縁破壊電
圧は 150 V 程度であつた (第 4 図 d)。

比較例 2

NiCO₃ 25 モル%、ZnO 25 モル%、Fe₂O₃
50 モル% の配合比で実施例 1 の方法で
150~250 Mesh の造粒キャリヤを製造した。
組成を分析したところ X/Y は 0.98 であつた。

このキャリヤを市販の複写機で実写テスト
を行つたところ、ベタ黒部の中心の抜けたエ
ッジの立つた画質となつた。固有抵抗の測定

第 1 表

X/Y	抵抗変化	磁化		実写		帯電荷 変化
		電圧 (V)	電流 (A)	ライン	ベタ黒部	
実施例 1 0.62	小	8.0	0	>500	○	-
実施例 2 0.53	小	7.5	0	>500	○	-
実施例 3 0.43	小	4.5	0	>500	○	-
実施例 4 0.64	小	6.3	0	>500	○	-
実施例 5 0.53	-	7.5	0	>500	○	-
実施例 6 0.64	-	-	-	-	○	○
比較例 1 -	大	-	0	150	-	-
比較例 2 0.48	-	-	-	-	○	-

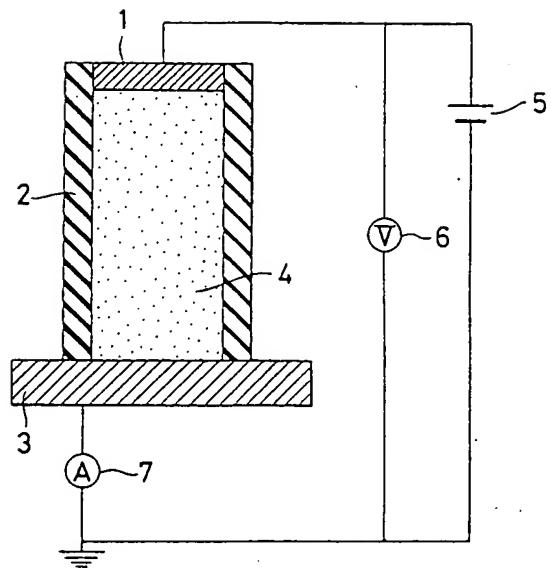
注 1 3000°のときの値 注 2 素中○形以後 ○後 ×不可

4 図面の簡単な説明

第1図はキャリヤの抵抗測定装置の概念図、第2図は強制劣化試験における抵抗変化を示すグラフである。第3図は絕縁破壊電圧測定装置の概念図、第4図は絶縁破壊試験結果を示すグラフである。又第5図は実寸テストにおける抵抗変化及び帯電量変化を示すグラフである。

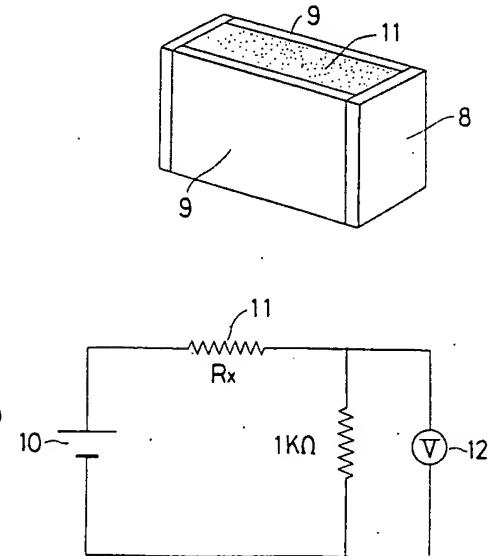
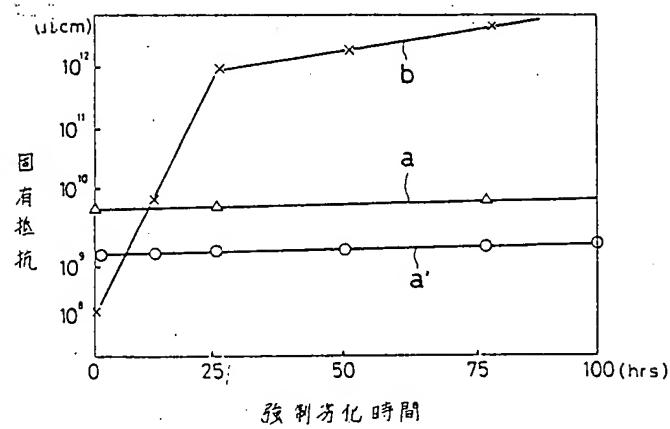
- 1 … 上部遮板、2 … 絶縁物筒、3 … 下部遮板、
4 … 被測定物、5 … 直流電源（定電圧接続）
- 6 … 電圧計、7 … 微小電流計、
8 … 絶縁物容器、9 … 電極、10 … 直流電源、
11 … 被測定物、12 … 電圧計、
- a … 本発明品、b … 比較品（酸化処理鉄粉）
- c … 本発明品、d … 比較品（酸化処理鉄粉）
- e … 本発明品の現像剤抵抗変化を示すグラフ
- f … 本発明品の帯電量変化を示すグラフ

第1図

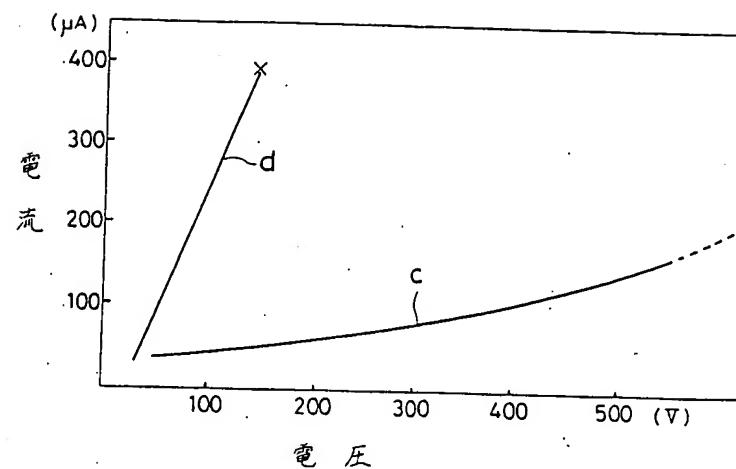


第3図

第2図

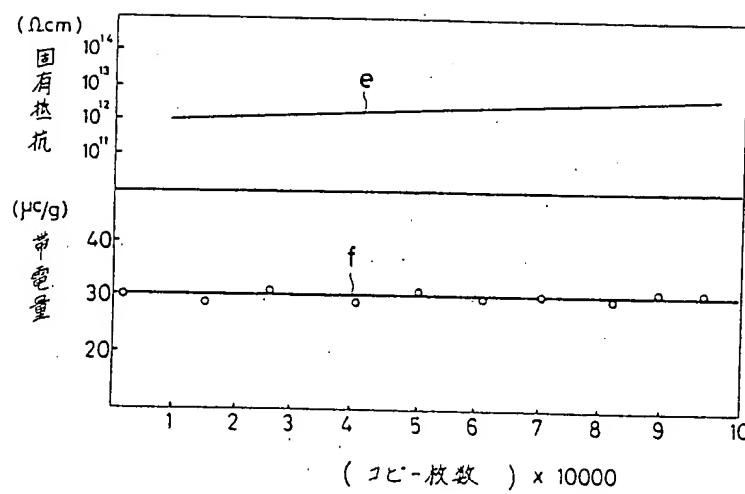


第4図



電圧

第5図



手続補正書

昭和57年10月13日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

特願昭57-158207号

2 発明の名称

電子写真現像用キヤリヤ

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本鉄粉株式会社

4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号虎ノ門花旗ビル

氏名 (6538) 井理士 山下 横

5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び

発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第4頁第1行目の「式(MO)_X(Fe₂O₃)_Y」を「式(MO)_X(Fe₂O₃)_Y」と補正する。
- (3) 明細書第6頁第20行目の「脂肪」を「樹脂」と補正する。

特許請求の範囲:

式(MO)_X(Fe₂O₃)_Y

(式中MはLi、Mn、Ni、Zn、Cd、Cu、Co及びMgからなる群から選ばれた1又は2以上の金属を含む)

なる組成においてXとYのモル比X/Yが0.85
以下である滑粒粉を用いた電子写真現像用キヤリ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.